

Process for the production of mouldings and coatings

Patent number: DE3124232
Publication date: 1983-02-17
Inventor: BECKER WILHELM DR (DE); MARTEN MANFRED (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** *C08G59/50; C08G59/62; C08G59/64; C08G59/00; (IPC1-7): E02D15/08; C08G59/62; C08J3/24; C08L63/00; C09D3/58*
- **europen:** C08G59/50; C08G59/62; C08G59/64
Application number: DE19813124232 19810620
Priority number(s): DE19813124232 19810620; DE19803023464 19800624

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3124232

A further embodiment of the process for the production of mouldings and coatings by reacting epoxide compounds containing more than one 1,2-epoxide group per molecule, optionally mixed with monoepoxides, with substituted amines, where the substituted amines employed are compounds of the formula containing no free phenols, where R<2> is R<1> is -H or -CH₃ and R<3> is H-, HO-, HOOC- or CH₃-, where the amines of the formula (I) are prepared by reacting xylylenediamine or isomer mixtures thereof and/or hydrogenation products thereof in the form of bis(aminomethyl)cyclohexane, with phenol-free dimethylaminomethylphenol or -cresol with elimination of dimethylamine, according to Patent ... (Patent Application P 3023464.1), characterised in that the compounds of the formula (I) are prepared by reacting xylylenediamine or isomer mixtures thereof and/or hydrogenation products thereof in the form of bis(aminomethyl)cyclohexane, with phenol-free Mannich bases made from phenols, formaldehyde and primary monoamines whose aliphatic alpha -C atom is bonded to at least two aliphatic C atoms of hydrocarbon radicals, and/or substitution products thereof which contain a group which is inert for the reaction, with substantial or complete elimination of the primary monoamines present in the Mannich phase.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3124232 A1

⑯ Int. Cl. 3:
E02D 15/08

C 08 G 59/62
C 09 D 3/58
C 08 J 3/24
C 08 L 63/00

⑯ Anmelder:
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

P 31 24 232.4

20. 6. 81

17. 2. 83

⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

⑯ Zusatz zu: P 30 23 464.1

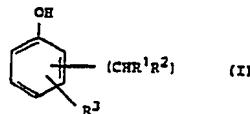
⑯ Erfinder:

Becker, Wilhelm, Dr., 2000 Hamburg, DE; Marten, Manfred,
2104 Hamburg, DE

Erfindereigentum

⑯ Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen

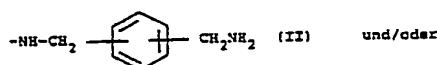
Weitere Ausbildung des Verfahrens zum Herstellen von Formkörpern und Überzügen durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül, die sich gegebenenfalls im Gemisch mit Monoepoxiden befinden, mit substituierten Aminen, wobei man als substituierte Amine solche Verbindungen der allgemeinen Formel



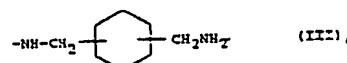
einsetzt, die keine freien Phenole enthalten, wobei R²

R¹ -H oder -CH₃ und R³ H-, HO-, HOOC- oder CH₃- bedeuten, wobei die Amine der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl-)cyclohexan mit phenolfreiem Dimethylaminomethyl-phenol oder -kresol unter Abspaltung von Dimethylamin hergestellt werden, gemäß Patent . . . (Patentanmeldung P 3023464.1), dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl)-cyclohexan mit phenolfreien Mannich-Basen aus Phenolen, Formaldehyd und primären Monoaminen, deren aliphatisches α-C-Atom an mindestens zwei aliphatische C-Atome von Kohlenwasserstoffresten gebunden ist, und/oder deren Substitutionsprodukten, die eine für die Reaktion inerte Gruppe enthalten, unter weitgehender oder vollständiger Abspaltung der in der Mannich-Phase enthaltenen primären Monoamine hergestellt werden.

(31 24 232)



und/oder

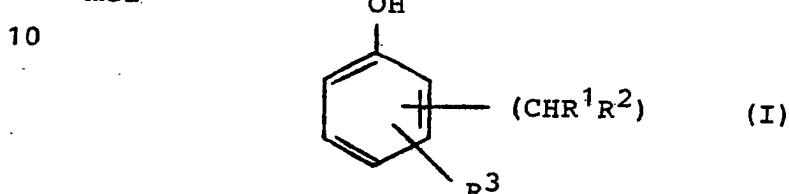


DE 3124232 A1

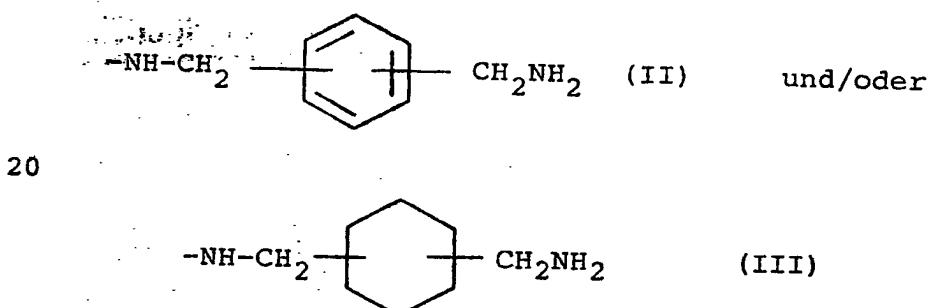
DE 3124232 A1

Patentanspruch

5 Weitere Ausbildung des Verfahrens zum Herstellen von Formkörpern und Überzügen durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül, die sich gegebenenfalls im Gemisch mit Monoepoxiden befinden, mit substituierten Aminen, wobei man als substituierte Amine solche Verbindungen der allgemeinen Formel



15 einsetzt, die keine freien Phenole enthalten, wobei R²



25 R¹ -H oder -CH₃ und R³ -H-, HO-, HOOC- oder CH₃- bedeuten, wobei die Amine der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl)-cyclohexan mit phenolfreiem Dimethylaminomethyl-phenol

30 oder -kresol unter Abspaltung von Dimethylamin hergestellt werden, gemäß Patent (Patentanmeldung P 30 23 464.1), dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl)-cyclohexan

35 mit phenolfreien Mannich-Basen aus Phenolen, Formaldehyd

00-000-01

HUE 87/F 149

- 16 - 2.

und primären Monoaminen, deren aliphatisches α -C-Atom an mindestens zwei aliphatische C-Atome von Kohlenwasserstoffresten gebunden ist, und/oder deren Substitutionsprodukten, die eine für die Reaktion inerte Gruppe enthalten, unter weitgehender oder vollständiger Abspaltung der in der Mannich-Base enthaltenen primären Monoamine hergestellt werden.

5

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen

Zusatz zu Patent (Patentanmeldung P 30 23 464.1)

Es ist bekannt, aliphatische oder cycloaliphatische Amine, wie Triäthylentetramin, Isophorondiamin, m-Xylylendiamin oder 2-Aminoäthylpiperazin, entweder unmodifiziert oder in Form von Epoxidaddukten zusammen mit flüssigen Epoxidharzen 5 auf der Basis von aromatischen oder aliphatischen Grundkörpern als lösungsmittelfreie Anstrichsysteme zu verwenden. Derartige Produkte sind im Handel und können zur Erzielung optimaler Verarbeitungseigenschaften noch Modifizierungsmittel (niedermolekulare Mono- oder Diglycidylverbindungen so- 10 wie Beschleuniger) enthalten. Die Aushärtung der Anstriche erfolgt im Temperaturbereich von 10 bis 30°C.

Man erhält farbstabile Anstriche, jedoch mit schlechten lacktechnischen Eigenschaften und schlechten Beständigkeiten 15 gegenüber Chemikalien. Vor allem wird die Filmoberfläche bei der Aushärtung im Temperaturbereich von 10 bis 30°C und in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und CO₂ sehr nachteilig beeinflußt: Es treten Glanzminderung, Schleier, Weißanlaufen ("flushing") und Ausschwitzungen auf, die die Anwendung 20 dieser Härter für viele Anwendungszwecke unmöglich machen. Derartige Systeme eignen sich auch nicht zur Herstellung von Anstrichen, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, da die Härter auf Basis von Amin den Epoxidharzbeschichtungen eine 25 ungenügende Resistenz gegenüber organischen Säuren (z.B. Fruchtsäften) verleihen.

Durch Zusatz von Phenolen, z.B. Alkylphenolen, oder methylolgruppenhaltigen Verbindungen zu den obigen Systemen konnten 30 zwar gewisse Verbesserungen erzielt werden, von denen die bessere Filmoberfläche hervorzuheben ist. Nach wie vor unbefriedigend ist jedoch einerseits die kurze Topfzeit der Mischungen und andererseits die Beständigkeit der erzeugten Filme gegenüber organischen Säuren, wäßrigen Agenzien und Alkohollösungen. Mit diesen Lösungsmitteln werden nämlich 35 Bestandteile des Films, insbesondere die als Beschleuniger

20.10.81
- 2/4

zugesetzten Phenole, herausgelöst, was den Einsatz solcher Systeme auf dem Lebensmittel sektor unmöglich macht.

Nachteilig ist außer der hohen Reaktivität und der dadurch 5 bedingten bereits erwähnten kurzen Topfzeit die Eigenviskosität dieser Härtungsmittel.

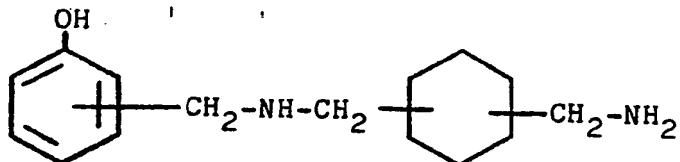
Bekannt ist auch die Aktivierung von Diaminen, die als Vernetzer für Epoxidverbindungen eingesetzt werden, z.B. 10 Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin oder cycloaliphatischen Diaminen durch gemeinsame Kondensation mit Phenolen und Aldehyden bzw. durch Umsetzung, z.B. von 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethylcyclohexylamin, mit Phenol-Aldehyd-Reaktionsprodukten. Obgleich 15 diese Kondensationsprodukte schon einige Verbesserungen gegenüber einer einfachen Aktivierung der Polyamine durch Zumischung von Phenolen bringen, genügen sie noch nicht allen Ansprüchen.

20 Die mit diesen bekannten Vernetzern mit Epoxidharzen auf Bisphenol A-Basis hergestellten Beschichtungen werden auch in starkem Maße durch organische Säuren angegriffen oder bilden beim Benetzen mit Wasser einen weißen Belag aus. Außerdem sind auch die mechanischen Eigenschaften der 25 ausgehärteten Epoxidharzmassen unbefriedigend.

Aus der DE-OS 26 12 211 und DE-AS 20 25 159 ist weiter bekannt, daß durch Umsetzung aliphatischer Amine mit Formaldehyd und Phenol Aminhärter synthetisiert werden können, 30 deren Mischungen mit Epoxiden Filme mit guten Beständigkeiten gegenüber organischen Säuren und verdünnten Alkoholen ergeben. Diese Härtungsmittel enthalten jedoch freies Phenol, das ebenfalls durch Lösungsmittel aus den Filmen herausgelöst werden kann, was den Einsatz solcher Systeme 35 auf dem Lebensmittel sektor unmöglich macht.

In der DE-AS 20 25 159 ist als Kondensationsprodukt 8 die Herstellung einer Mannich-Base der allgemeinen Formel

- 3/- 5.



- 5 beschrieben, die kein freies Phenol enthält und die zu 35 Gew.-% in 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-cyclohexylmethan gelöst, als Vernetzungsmittel für Epoxidharze dienen kann. Der Einsatz dieser Verbindung auf dem Lebensmittel sektor ist wegen der Phenolfreiheit möglich. Durch den geringen Anteil 10 von phenolischen Hydroxylgruppen von 2,4 Gew.-% in dieser Lösung aus Mannich-Base und Amin ist jedoch besonders bei niedrigen Temperaturen nur eine sehr langsame Aushärtung zu erreichen.
- 15 Bekannt ist weiterhin nach DE-OS 28 23 682, als Härtungsmittel Umsetzungsprodukte, die aus Mannich-Basen und Polyaminen unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin hergestellt werden, einzusetzen. Diese Härtungsmittel sind Umsetzungsprodukte aus Polyaminen oder aromatischen 20 Aminen mit Mannich-Basen aus Formaldehyd, Phenolen, und sekundären Aminen. Sie können, da sie Phenol nur in gebundener Form enthalten, in gewissem Umfang für Beschichtungen auf Basis von Epoxidharzen auf dem Lebensmittel sektor eingesetzt werden. Jedoch werden derartige Beschichtungen 25 schon durch verdünnte

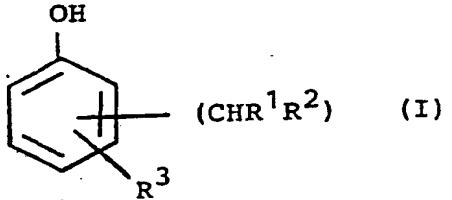
20.06.81

- 6 -

wässrige Lösungen organischer Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure, nach kurzer Zeit zerstört.

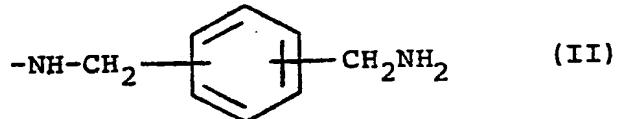
5 Ziel des Hauptpatentes ist es, Härtungsmittel zur Verfüzung zu stellen, die sowohl frei von ungebundenem Phenol sind als auch eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit, besonders gegenüber organischen Säuren, aufweisen.

10 Gegenstand des Hauptpatentes ist ein Verfahren zum Herstellen von Formkörpern und Überzügen durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül, die sich gegebenenfalls im Gemisch mit Monoepoxiden befinden, mit substituierten Aminen, wobei 15 man als substituierte Amine Verbindungen der allgemeinen Formel



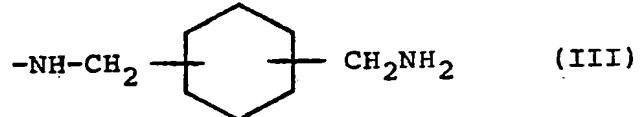
20

einsetzt, wobei R²



25

und/oder



30

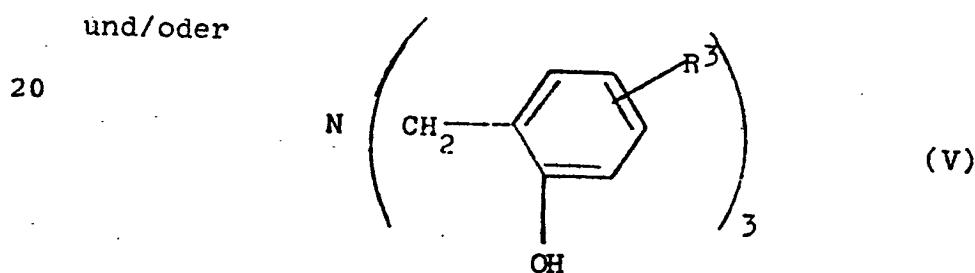
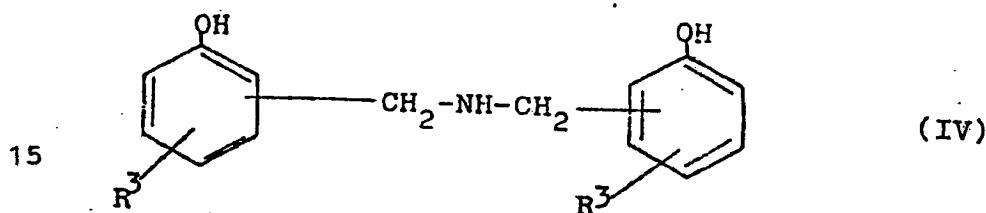
R¹ -H oder -CH₃ und R³ H-, HO-, HOOC- oder CH₃- bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß solche Amine der Formel (I), die keine freien Phenole enthalten, eingesetzt werden, die durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl-)cyclohexan nach einem der folgenden Verfahren hergestellt worden sind:

201-06-01

3124232

- 5 - 2.

- a) mit Hydroxybenzaldehyden oder Hydroxyacetophenonen in erster Stufe zu den Schiff'schen Basen, in zweiter Stufe deren Hydrierung zu Verbindungen der Formel (I),
- 5 b) mit phenolfreiem Dimethylaminomethyl-phenol oder -kresol zu Verbindungen der Formel (I), unter Abspaltung von Dimethylamin,
- c) mit Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensationsprodukten
10 der Formeln



25 die keine freien Phenole enthalten, zu Verbindungen der Formel (I) unter Abspaltung von Ammoniak.

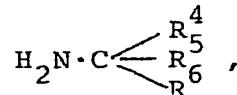
Nach diesem Verfahren lassen sich Be-
30 schichtungen mit einer hervorragenden Chemikalienbeständig-
keit herstellen.

Für manche Anwendungszwecke weisen diese
35 Amine eine recht hohe Viskosität auf, so daß es erwünscht ist, die Verarbeitung besonders dann, wenn niedrige Schichtdicken hergestellt werden sollen, zu erleichtern.

- 6 - 8.

Dieser Nachteil kann gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch überwunden werden, daß in Abänderung des Verfahrensweges b) des Hauptpatentes die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl)-cyclohexan mit phenol-freien Mannich-Basen aus Phenolen, Formaldehyd und solchen primären Monoaminen, deren aliphatisches α -C-Atom an mindestens zwei aliphatische C-Atome von Kohlenwasserstoffresten gebunden ist, und/oder deren Substitutionsprodukte, die eine für die Reaktion inerte Gruppe enthalten, unter weitgehender oder vollständiger Abspaltung der in der Mannich-Base enthaltenen primären Monoamine hergestellt werden. Die erfindungsgemäße Umsetzung verläuft, wie im Formelblatt angegeben. Sie kann direkt bei erhöhter Temperatur von 100 bis 200°C oder auch bei gleichen Bedingungen in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan, Tetrahydrofuran und insbesondere Toluol oder Xylo durchgeführt werden.

Als primäre Monoamine eignen sich z.B. solche, die einen am α -C-Atom verzweigten Alkylrest oder Cycloalkylrest aufweisen, und/oder deren Substitutionsprodukte mit Alkyl-, Hydroxyl- oder Äthergruppen von aliphatischen einwertigen Alkoholen, wobei der Alkylrest jeweils 1 bis 5 C-Atome hat, und die der Strukturformel



entsprechen, in der R^4 bis R^6 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen darstellen, jedoch einer der Reste R^4 bis R^6 auch Wasserstoff sein kann und in diesem Falle die beiden anderen zusammen einen Alkylenrest von 4 bis 6 C-Atomen darstellen können. Beispielsweise seien genannt Isopropylamin, sek. Butylamin, t-Butylamin, t-Amylamin, t-Hexylamin, t-Heptylamin, t-Octylamin, t-Nonylamin, t-Decylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, 2-Aminobutanol-1, 4-Methyl-4-amino-

- 7 - 9.

pentanol-2 und 1-Methoxymethylpropylamin, wobei die Amine von t-Heptylamin an aufwärts eine solche Struktur haben, daß kein Rest mehr als 5 C-Atome hat. Bevorzugt werden t-Butylamin und t-Amylamin eingesetzt.

5

Auf die erfindungsgemäße Weise ist es entgegen dem bisherigen Stand der Technik möglich, Produkte zu erhalten, die einen Mindestgehalt an phenolischen OH-Gruppen von 6,3 Gew.-% aufweisen. Ein solch besonders hoher Gehalt an phenolischen OH-Gruppen ist nun 10 wegen seiner hohen Chemikalienbeständigkeit, vor allem gegenüber organischen Säuren, für die Herstellung von Beschichtungen, insbesondere auf dem Lebensmittelsektor, z. B. für Konservendosen, wünschenswert. Die Erfindung ermöglicht es daher also erstmalig, Formkörper und Überzüge herzustellen, die 15 eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Ferner zeigen sie einen hohen Glanz. Besonders günstig für die Verwendung auf dem Lebensmittelsektor wirkt sich auch die Tatsache aus, daß die als Härter eingesetzten Mannich-Basen keine freien Phenole enthalten. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, 20 daß die Härtung der Epoxydverbindungen auch bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

Geeignete Epoxidharze sind z. B. solche mit einer Viskosität von 2000 bis 40000, bevorzugt 5000 bis 15.000 mPa.s/25°C, 25 wie Diglycidyläther auf Basis von Diphenylopropan und -methan, Glycidyläther von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten (Epoxidnovolake), jeweils einzeln oder im Gemisch sowie im Gemisch mit Glycidyläthern von aliphatischen ein- oder 30 mehrwertigen Alkoholen wie n-Butanol, 2-Aethylhexanol, Butandiol, Pentaerythrit oder Phenolen bzw. Alkylphenolen wie o-Kresol oder p-tert.-Butylphenol, Glycidylestern von Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure. Die Beschichtungsmassen, die die erfindungsgemäß erhaltenen 35 Amine enthalten, können übliche organische und/oder anorganische Pigmente zur Farbgebung enthalten und weitere übliche Zusätze, wie Thixotropiernetzmittel, z. B. pyrogene Kieselsäure,

- 8/- 10.

Lackhilfsmittel, wie Verlaufs-, Dispergier- und Antiabsetzmittel. Sie können außerdem Lösungsmittel wie niedere Alkohole, Toluol, Xylol, Benzylalkohole, Ketone oder Flexibilisatoren wie Phthalsäureester von einwertigen Alkoholen, z. B. n-Butanol, Amylalkohol, 2-Äthylhexanol, Nonanol, Benzylalkohol einzeln oder im Gemisch, γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, niedriger- und höher-molekulare mehrwertige Alkohole, z.B. Glyzerin, Trimethylol-äthan oder -propan, Äthylenglykol sowie oxäthylierte oder oxpropylierte mehrwertige Alkohole sowie Vernetzungsbeschleuniger enthalten.

Zweckmäßig werden die substituierten Amine als Härtungsmittel in solchen Mengen eingesetzt, die den im Epoxidharz enthaltenen Epoxydgruppen äquivalent sind, jedoch ist in vielen Fällen ein Überschuß bis zu 50 Mol-% möglich. Herzuheben ist, daß mit den neuen Vernetzungsmitteln auch bei niedrigen Temperaturen von etwa 0°C, gegebenenfalls schon bei -5°C eine Vernetzung erfolgt. Auch kann bei hoher Luftfeuchtigkeit, und in manchen Fällen sogar unter Wasser ausgehärtet werden.

Man erhält vernetzte Epoxidharzkunststoffe, die eine ausgezeichnete Wasser-, Säure- und Chemikalienfestigkeit, guten Oberflächenglanz und sehr gute Elastizität besitzen. Die Formkörper können auch als Lamine, Klebstoffe oder Kettbindungen sowie Beschichtungs-, Auskleidungs- und Reparaturmaterial für Betonfußböden und Betonrohre erfindungsgemäß gehärtet vorliegen. Sie können die erfindungsgemäß erhaltenen Umsetzungsprodukte auch als Kunsthärzzemente enthalten.

30

In den folgenden Beispielen bedeutet % Gew.-%

Beispiele

- 1a) 730 g t-Butylamin (10 Mol) wurden unter Röhren innerhalb 1 Stunde tropfenweise mit 820 g Formaldehyd (36,5 %ig) (10 Mol) versetzt, wobei die exotherme Reaktion durch Kühlen bei 40°C gehalten wurde. Der Ansatz wurde noch 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach vollständiger Phasentrennung wurde zunächst das Wasser abgelassen und als obere Phase 814 g (95,5 % d.Th.) N-Methylen-t-butylamin erhalten.
- b) 691 g N-Methylen-t-butylamin (8,13 Mol) wurden innerhalb von 15 Minuten mit 650 g Phenol (6,91 Mol) versetzt und auf 50°C erwärmt, wobei eine exotherme Reaktion einsetzte, die durch Kühlen bei 50°C gehalten wurde. Nach Abklingen der Wärmetönung wurde 2 Stunden bei 50-55°C gerührt, auf 80°C geheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde langsam ein Vakuum von 40-65 mbar angelegt und dieses 30 Minuten aufrechterhalten. Dabei destilliertes Wasser und überschüssiges Amin ab. Die Ausbeute betrug 1268 g (94,6 % d.Th.), und die Viskosität der Mannich-Base lag bei 80 mPa.s bei 25°C; Wasserstoffäquivalent 165; Gehalt an phenolischem Hydroxyl 8,76 %.
- c) 165 g t-Butylamin-Mannich-Base (1 Mol) wurden unter Röhren mit 136 g m-Xylylendiamin (1 Mol) versetzt und auf 120°C erwärmt. Dabei trat die Destillation von t-Butylamin ein (Brüdenter Temperatur 43°C), das in einem auf 0°C gekühlten Intensivkühler kondensiert wurde. Die Temperatur des Ansatzes stieg innerhalb von 1 Stunde von 120°C auf 140°C und wurde bei dieser Temperatur noch 1 Stunde gehalten, bis die Destillation vollständig beendet war. Es wurden 66 g t-Butylamin (90 % d.Th.) als Destillat erhalten. Die Mannich-Base (Viskosität 35 000 mPa.s bei 25°C) hatte einen phenolischen Hydroxylgruppengehalt von 6,34 % und ein Wasserstoffäquivalent von 76.
- 2a) 174 g t-Amylamin (2 Mol) wurden unter Röhren mit 160 g Phenol (1,7 Mol) versetzt und 164 g Formaldehyd

- 19 - 12.

(36,5 %ig) innerhalb 1 Stunde bei 40°C zugetropft. Dann wurde 5 Stunden bei 40°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Ansatz in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Phasen wurden getrennt und die Harzphase

5 1 Stunde bei 80°C bei einem Vakuum von 40-65 mbar gehalten, wobei restliches Wasser und überschüssiges Amin abdestillieren. Es wurden 320 g (ca. 90 % d.Th.) Mannich-Base mit einer Viskosität von 97 mPa·s erhalten. Der Hydroxylgruppengehalt dieses Produkts betrug 8,08 % und das Wasserstoffäquivalent 179.

10 b) 179 g der t-Amylamin-Mannich-Base (1 Mol) wurden unter Rühren mit 136 g m-Xylylendiamin (1 Mol) versetzt und auf 120°C erwärmt. Dabei trat die Destillation von t-Amylamin ein (Brüdenter Temperatur 75°C). Die Temperatur des Ansatzes stieg innerhalb von 1 Stunde von 120°C auf 140°C

15 und wurde bei dieser Temperatur noch 1 Stunde gehalten, bis die Destillation vollständig beendet war. Es wurden 78 g t-Amylamin (89,7 % d.Th.) als Destillat erhalten. Die relativ niedrigviskose Mannich-Base hatte einen phenolischen Hydroxylgruppengehalt von 6,34 % und ein

20 Wasserstoffäquivalent von 76.

3) Vergleich

435 g phenolfreies Dimethylaminomethylphenol, 7,10 mVal N/g und 6,20 mVal OH/g enthaltend, wurden in 375 g Toluol

25 gelöst und 18 Stunden mit 180 g Äthylendiamin am Rückfluß erhitzt. Das Mol-Verhältnis Dimethylaminomethylphenol/Äthylendiamin entsprach 1:1. Das durch Äthylendiamin verdrängte Dimethylamin wurde in Wasser aufgefangen. Nach Abspaltung von ca. 92 % der theoretischen Dimethylamin-

30 Menge wurde das Reaktionsgemisch filtriert und durch Destillation unter verminderter Druck von ca. 25 mbar vom Toluol befreit. Man erhielt eine phenolfreie, viskose Mannich-Base mit einem Gehalt an phenolischen OH-Gruppen von 9,32 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53,3.

35

4) Vergleich

163 g phenolfreies Dimethylaminomethylphenol, 7,10 mVal N/g und 6,20 mVal OH/g enthaltend, wurden, in 150 g Toluol

~~- 11 - 13.~~

- gelöst, 19 Stunden lang mit 146 g Triäthylentetramin unter Rückfluß erhitzt. Das Mol-Verhältnis Dimethylaminomethyl-phenol/Triäthylentetramin entsprach 1:1. Das durch Triäthylentetramin verdrängte Dimethylamin wurde in Wasser 5 aufgefangen. Nach Abspaltung von ca. 91 % der theoretischen Dimethylamin-Menge wurde das Reaktionsgemisch filtriert und durch Destillation unter verminderter Druck von ca. 25 mbar vom Toluol befreit.
- 10 Man erhielt eine phenolfreie, viskose Mannich-Base mit einem Gehalt an phenolischen OH-Gruppen von 6,58 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53.

Vergleichsversuche 5 bis 7

- 15 In einer Versuchsserie wurden unter den gleichen Bedingungen folgende phenolfreie Mannich-Basen auf ihre Chemikalienbeständigkeit untersucht:
- 20 5) Mannich-Base gemäß Beispiel 1c mit einem Gehalt an phenolischem Hydroxyl von 6,34 % und einem Wasserstoffäquivalent von 76.
- 6) Vergleich:
- 25 Mannich-Base gemäß Vergleichs-Beispiel 3 mit einem Gehalt an phenolischem Hydroxyl von 9,32 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53,3.
- 7) Vergleich:
- 30 Mannich-Base gemäß Vergleichs-Beispiel 4 mit einem Gehalt an phenolischem Hydroxyl von 6,58 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53.

- 12 - 14

Herstellung der Beschichtungen

100 g eines niedrigmolekularen Diphenylopropan-Di-glycidyläthers mit einer Viskosität von ca. 9000 mPa.s (25°C) und einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden mit 8 g Titandioxid vom Rutilltyp und 8 g Eisenoxid-schwarz unter Zuhilfenahme von 1 g eines mit i-Butanol verätherten Harnstoff-Formaldehydharzes und 0,5 g eines als Verlaufsmittel geeigneten Siliconöls angerieben.

10 Auf entfetteten und entrosteten Eisenblechen (8 x 5 x 0,2 cm) wurden Beschichtungen aus dem pigmentierten Epoxidharz und der Mannich-Base gemäß Beispiel 1c bzw. ihren Lösungen in m-Xylylendiamin als Härtungsmittel aufgetragen, wobei Epoxidharz und Härtungsmittel entsprechend ihrem Epoxydäquivalent und Wasserstoffäquivalentgewicht 15 gemischt wurden. Zur besseren Vermischung wurden die Härtungsmittel, wenn notwendig, mit Äthylalkohol oder anderen geeigneten Alkoholen auf ca. 5000 mPa.s (25°C) verdünnt. Die Beschichtung wurde dreimal allseitig im Abstand von je 24 Stunden aufgetragen, so daß eine Schichtstärke von etwa 500 µm resultierte.

20

25 Diese beschichteten Bleche wurden nach einer Durchhärtungszeit von 14 Tagen in verschiedenen Medien zur Prüfung der Chemikalienbeständigkeit gelagert. Die Veränderungen der Filme wurde täglich beobachtet.

Die Ergebnisse sind nachstehenden Tabellen zu entnehmen. d bedeutet Tag.

30 Aus den Vergleichs-Beispielen 5 bis 7 ist zu ersehen, daß für eine ausreichende Chemikalienbeständigkeit, insbesondere eine Beständigkeit gegenüber organischen Säuren neben einem Gehalt von phenolischem Hydroxyl > 6,3 Gew.-% als basischer Partner der Mannich-Base unbedingt Xylylendiamin bzw. dessen Hydrierungsprodukt erforderlich ist.

Prüfung der Chemikalienbeständigkeit

Versuch

Behandlung mit	Beispiel 5	Beispiel 6 (Vergleich)	Beispiel 7 (Vergleich)
Essigsäure 5 %	geringer Filmangriff nach 16d, stärkerer Filmangriff nach 70d	starker Filmangriff nach 3d, Filmzerstörung nach 15d	starker Filmangriff nach 3d, Filmzerstörung nach 16d
Milchsäure 5 %	geringer Filmangriff nach 36d, stärkerer Filmangriff nach 75d	starker Filmangriff nach 7d, Filmzerstörung nach 25d	starker Filmangriff nach 8d, Filmzerstörung nach 28d
Schwefelsäure 78 %	sofortige Oberflächenverfärbung, nach 35d Ausbildung einer Oxydations-Schutzschicht	sofortige Oberflächenverfärbung, nach 20d Ausbildung einer Oxydations-Schutzschicht	sofortige Oberflächenverfärbung, nach 20d Ausbildung einer Oxydations-Schutzschicht
Salpetersäure 20 %	Oberflächenverfärbung nach 8d, kein weiterer Filmangriff	Oberflächenverfärbung nach 5d, kein weiterer Filmangriff	Oberflächenverfärbung nach 6d, kein weiterer Filmangriff
Phosphorsäure 40 %	Oberflächenverfärbung nach 8d, geringer Filmangriff nach 18d, stärkerer nach 60d	Oberflächenverfärbung nach 6f, geringer Filmangriff nach 10d, stärkerer nach 40d	Oberflächenverfärbung nach 7d, geringer Filmangriff nach 7d, stärkerer nach 35d

3124232

~~- 14 - 16.~~

Behandlung
mit
5

6 (Vergleich)

7 (Vergleich)

Methyl- äthylketon	geringer Filmangriff nach 2d, starker Filmangriff nach 14d	geringer Filmangriff nach 2d, starker Filmangriff nach 6d	geringer Filmangriff nach 1d, starker Filmangriff nach 5d
Athyl- alkohol, vergällt 96 %	kein Filmangriff innerhalb von 90d	Filmerweichung nach 50 d	Filmerweichung nach 35 d

15. 12.

3124232

HOE 81/F 149

Formelblatt

